铜钢异质复合材料连接特性的分析*

侯林涛 陈文革 刘盈斌 罗启文

(西安理工大学材料科学与工程学院 西安 710048)

摘 要 用真空熔铸法制备45/T2、304/T2复合材料, 用金相观察、扫描电镜及能谱分析、X射线衍射、力学性能测试等手段研究了钢铜复合界面的结合强度、显微组织、显微硬度、界相区的成分变化等。结果表明:钢铜基体中的Fe、Cr、Cu等合金元素在界面发生了相互扩散, 形成了新的铁碳化合物($CFe_{15.1}$)和固溶体$Cu_{0.81}Ni_{0.19}$、Cr-Ni-Fe-C 相。在界面上有齿状的过渡带, 未出现明显的金属间化合物, 其显微硬度最大值为183/119 HV, 宽度约为60−70 μm。钢铜复合材料的抗拉、抗剪强度分别278/263 MPa、217/201 MPa, 拉伸断口均出现在T2铜侧, 远离界面扩散区域;界面结合机制均为扩散冶金结合, 强度高于纯铜的抗拉/抗剪强度;在(1150±50℃、4.0×10^{-2} Pa)条件下, 与Cr、Ni等合金元素相比, Fe在Cu液中的扩散能力最强, 而Cu对改善304/45钢的基体稳定性和强度也有重要的作用。

关键词 复合材料, 45钢, 304不锈钢, T2铜, 真空熔铸, 界面分析

分类号 TB331 文章编号 1005-3093(2015)09-0693-08

Analyses on Connection Characteristics of Composites of Steel-Copper

HOU Lintao CHEN Wenge** LIU Yingbin LUO Qiwen

(School of Materials Science and Engineering, Xi' an University of Technology, Xi' an 710048, China)

*Supported by Xi'an Science and Technology Project No. CXY1342(2).

Manuscript received September 26, 2014; in revised form January 27, 2015.

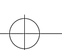
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)8565618, E-mail:wgchen001@263.net

ABSTRACT Composites 45 steel/T2 copper and 304 Stainless steel/T2 copper were prepared by high-temperature vacuum casting. The interface bonding strength, microstructure, microhardness and composition change of the phase boundary zone of the composites were investigated by SEM observation, EDS analysis, XRD and mechanical property test. The results show that interdiffusion occurred of alloy elements Fe, Cr and Cu of the two substrates resulting in formation of phases such as a new iron carbon compounds ($CFe_{15.1}$) and solid solution $Cu_{0.81}$ $Ni_{0.19}$, and Cr-Ni-Fe-C, there existed a dentate interdiffusion layer of about 60 to 70 microns without obvious intermetallics in the transition zone and its microhardness is about 183 and 119HV for 45-T2 and 304-T2 respectively; tensile/shear strength of the composite are 278/263MPa and 217/201 MPa respectively for 45/T2 and 304/T2; break occurs in the copper side with typical ductile fracture characteristics. Cu element plays an important role in improvement of the stability and strength of the substrates 304 stainless steel and 45steel.

KEY WORDS composites, 45steel, 304 Stainless, T2 copper, vacuum casting, interface analysis

异质复合材料是按照预期的性能指标将不同的金属或合金通过复合工艺结合在一起制备的, 以充分发挥各组分的优点, 满足特殊环境下单一金属或合金无法满足的性能要求[1]。由于钢/铜复合材料具有抗氧化、耐腐蚀、散热好、强度高、良好的导电导热性等特点, 广泛应用于机械设备、石油管道设备以及电力传输等领域。钢铜复合界面的合金元素主要是Cu和Fe, 不同复合材料其成分还有Cr、Al、C, 以及少量的Ni、Mn、S等。在实际生产中, 如果不能适当控制这些合金元素的含量, 将影响材料的组织和性能[2, 3]。例如, 在熔铸过程中极易反应生成脆硬的金属间化合物相。同时, 异质金属间的润湿性大小、固溶度高低, 热物理性能差异等因素都影响复合材料的综合力学性能, 而这些都与材料的合金成分密切相关。此外, 在熔铸过程中合金元素的互扩散反应、材料的制备工艺及基体的表面状态都可能

* 西安市科技攻关CXY1342(2)资助项目。
2014年9月26日收到初稿; 2015年1月27日收到修改稿。
本文联系人: 陈文革, 教授



导致复合材料不同的结合强度和界面行为。当前钢铜复合材料的研究, 主要集中在制备工艺和性能的提高。本文用真空熔铸技术制备45/T2、304/T2复合材料, 对比分析钢铜复合材料的界面合金元素分布状态、显微组织结构、显微硬度、界面物相组成及其力学性能。

1 实验方法

实验用材料为45钢、T2铜、SUS304不锈钢(0Cr18Ni9), 其主要化学成分列于表1。

先将钢铜原材料机械加工成圆柱体和套筒(图1a), 用超声波清洗除污后用石墨纸包覆, 按铜外钢内或铜上钢下的顺序依次放入石墨坩埚中, 周围填充石英砂捣实造型, 防止在熔铸过程中发生粘结或反应而导致难以脱模。然后将原料放在ZT-50-20Y型真空热压炉中在1150℃-1200℃熔铸, 保温1.5 h, 真空度控制在10^{-2} Pa以内。每次复合试样都在相同的条件下处理。

用AG-250 KNIS型万能试验机对复合试样进行拉伸/剪切试验, 测量钢铜试样结合面的抗拉/剪强度。实验在室温下进行, 拉伸速率为0.5 mm/min。图1(b)给出了钢铜复合试样的拉伸示意图。用线切割机在复合试样的中部取样, 依次磨样-粗/精抛-腐蚀, 然后用酒精漂洗烘干。腐蚀剂为40%氯化铁盐酸溶液和4%的硝酸酒精。在GX71型金相显微镜下观察钢铜两相复合界面的显微组织、晶粒大小及有无缺陷等。用JSM-840型扫描电子显微镜观察钢铜复合界面的微观形貌及用其附带的能谱仪(EDS)对复合界面的化学元素扩散分布进行分析, 测定钢铜结合面过渡层的化学组成及作用机理。用MXT-50型低负荷显微硬度计测量钢铜复合面过渡区显微硬度。加载20g、保压时间15s, 凹痕之间的距离为30 μm。用XRD-7000型X射线衍射仪测定并分析钢铜界面剪切断口的物相组成, 实验参数, 扫描范围20～95°, 扫描速度8°/min, 管电压40 Kv, 管电流40 mA。

2 结果和讨论

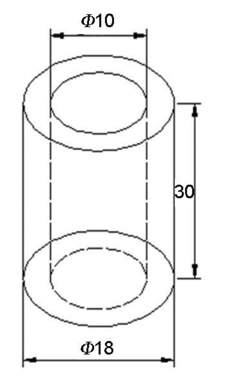
2.1 金相组织

图2给出了45钢/T2铜复合材料界面显微组织的金相照片。图2a中的灰黑色相为45钢, 浅色的为T2铜。从图2可以看出, 钢铜复合界面呈锯齿状或舌状, 没有冶金缺陷和明显的过渡带。在图2a中, 45钢的齿状间隙填充了大量的铜相。这是因为预处理中对钢的横截面做了粗磨, 可增大钢铜复合材料界面处的接触面积, 减小相对滑移提高材料的拉伸强度。另外, 真空熔铸中熔化的铜液可能引入部分杂质相, 如图(b)中黑色游离点状物。腐蚀后的45钢/T2铜其晶粒饱满晶界清晰, 界面处的45钢组织穿过T2铜晶粒与之扩散固溶。图2d中的铜晶粒较规则, 以六边形为主, 45钢中的白色是铁素体, 黑色的是珠光体。

表1 T2铜、45钢、304不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of 45 steel、T2、304 (%, mass fraction)

Material	Cu	Zn	Pb	Mn	Cr	Fe	Si	C	Ni	Sb
T2 copper	99.9	0.005	0.005	-	-	0.005	-	-	-	0.002
45steel	<0.25	-	-	0.5-0.8	<0.25	bal.	<0.37	0.42-0.45	≤0.3	-
304	-	-	-	≤2.0	18-20	-	≤1.0	≤0.07	-	-



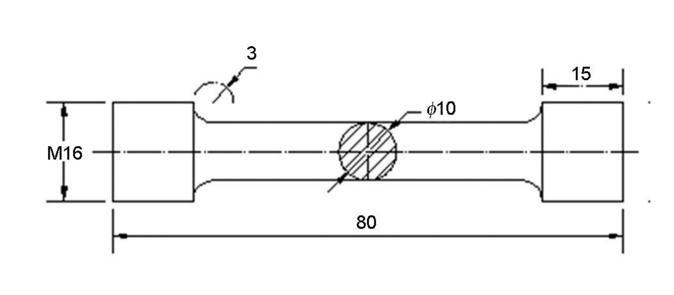


图1 熔铸和拉伸试样图

Fig.1 Sample of tensile testing (a) and casting (b)

图3给出了真空熔铸的304/T2复合材料腐蚀前后的金相组织照片。从图3a可见, 铜钢复合界面结合紧密, 没有孔洞及剥离等缺陷, 界面有明显的界相区, 是304/T2基体中的合金元素越过相界相互扩散的结果。随着温度的升高这种现象更加明显, 因为高温提高了界面两侧合金原子的互扩散系数进而发生化合反应。由图3b可见, 腐蚀后的304不锈钢晶界清晰、晶粒饱满, 但是界相区有一些不规则的金属化合物夹杂或第二相粒子, 可能影响到界面的结合强度。此外, 这种点状的金属化合物会阻碍界面两侧的主合金元素的进一步扩散迁移。相反, 合金元素对304/T2铜界面移动也有拖拽作用, 因在其界面汇聚了大量的Cr、Fe原子, 在高温下合金组元发生相互作用形成具有复杂晶格结构的金属化合物, 从而降低了过渡区的宽度。对比观察45钢/T2和304/T2金相组织, 可见后者基体之间的相互凸进程度更加明显, 与304不锈钢中诸多合金元素的界面扩散、固溶及界相区的合金原子的浓

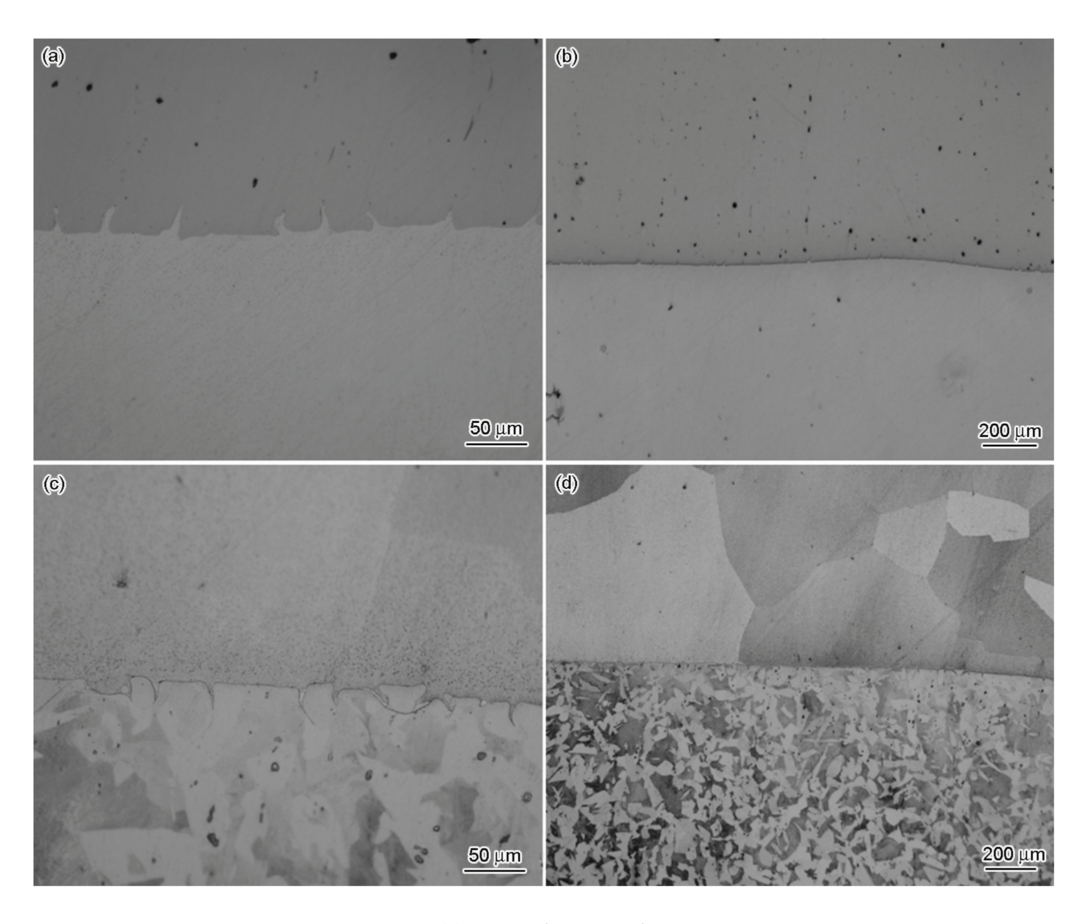


图2 45钢-T2复合材料界面腐蚀前和腐蚀后的显微组织

Fig.2 Microstructure of 45 steel and T2 copper composites before and after corrosion

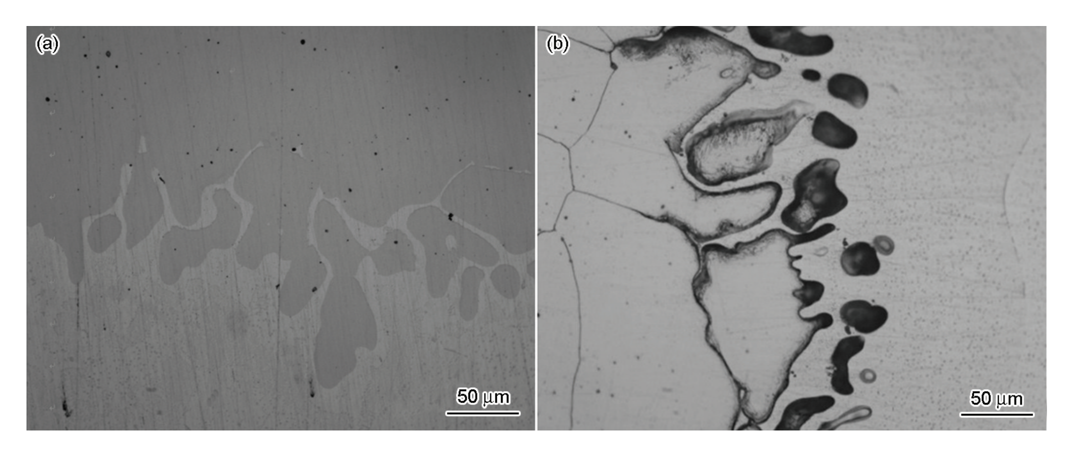


图3 304-T2复合材料腐蚀前后的显微组织

Fig.3 Microstructure of 304-T2 composites before and after corrosion

度梯度密切相关。此外, Fe、Cr、Cu等原子半径的大小, 也是影响过渡区宽度因素之一。

2.2 界面处的形貌和成分

图4给出了铜钢复合材料界面处的SEM形貌及主要元素的线能谱图。在图4a中, 左侧是富铜端、右侧富铁端。可以明显看出, 45钢/T2钢铜界面处存在一条规整的过渡带。在高温等压条件下, 基体两侧化学位梯度的差异会驱动Cu、Fe等原子向彼此的内部扩散迁移。图4c给出了对应的钢钢复合界面处的元素分布。可以看出, 从左向右复合界面处各元素的含量均发生了变化, Cu元素由富集逐渐贫化, 相反Fe的含量在逐渐增加直至平稳。此外, 界面钢侧Cu的迁移深度小而铜侧Fe的迁移深度较大, 因为固态金属原子向液态金属中扩散(溶解)的激活能小于液态金属原子向固态金属中扩散的激活能。图4b, d给出了304/T2复合界面过渡层微观形貌及EDS谱线, 可见304/T2铜结合面呈锯齿状或舌状, 界相区的Fe、Cu、Cr、Ni等合金元素在界面处聚合且连续分布, 但是有一定的波动性。因为多种合金元素的相互扩散促进了复合界面各合金元素之间的化学反应, 从而使复合材料的结合强度提高。相对于其它双金属复合材料的成型方法, 高温真空熔铸法可减少杂质、气氛等客观因素的影响, 得到复合界面稳定、结合力强的钢铜双金属材料。

2.3 结合界面处的XRD分析

图5给出了铜钢复合材料剪切断口的XRD图谱。从图5a可以观察到, 断口的主要组成相为Cu、$CFe_{15.1}$, 这与高温真空(1150±50℃、4.0×10^{-2} Pa)熔铸热处理条件密切相关。在此条件下保温足够的时间, 铜基体会熔化润湿45钢母材表面并在界面发生Cu、Fe合金元素的互扩散迁移。

由于45/T2在界面实现了良好的冶金结合, 剪切试验中T2铜优先屈服形变导致45钢芯材粘附有大部分铜层, 其断口的XRD图谱也反映了这一事实。图5b给出了304/T2的剪切断口XRD图谱。可以看出, 断口界面主要由Cu及Cr-Ni-Fe-C相组成。因为304不锈钢含的合金元素较多, 熔铸中奥氏体晶界的Cr、Fe等金属原子较快地向熔融的铜侧扩散溶解, 与活性较高的Cu原子重新键合反应。特别是基体两侧的Cu、Ni、Fe可形成($Cu_{0.81}Ni_{0.19}$/FeNi)固溶体, 有利于提高铜钢复合材料

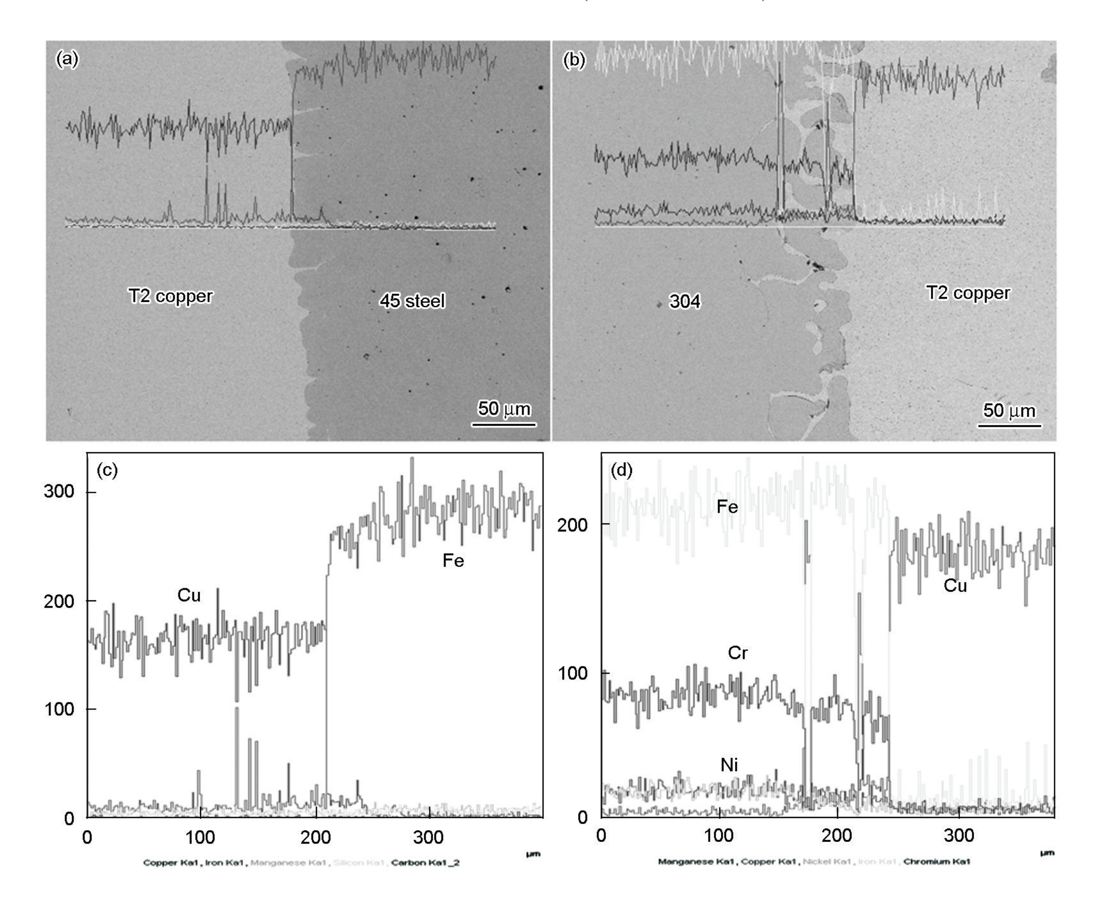


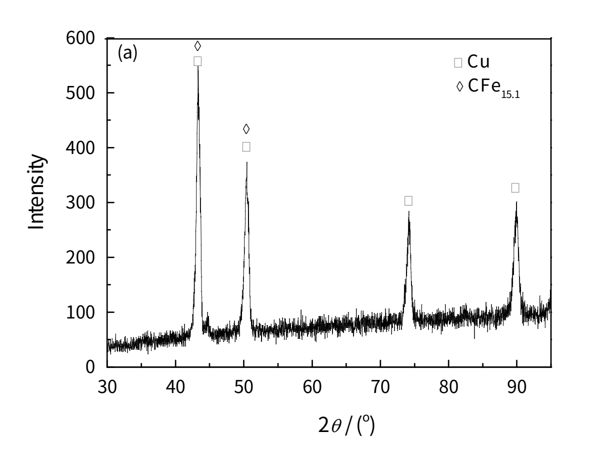
图4 304-T2/45钢-T2界面显微组织和元素的EDS谱线图

Fig.4 Interface microstructure of 304-T2/45 钢-T2 (a, b) and line spectrum diagram of interface elements (c, d)

的综合机械性能。界面显微组织及各元素的线能谱图也能很好地说明这一点。断口界面处未发现复杂的金属间化合物, 这与钢铜基体中合金元素的原子结构及本身的物化性能有关,

2.3 性能与分析

图6给出了钢铜复合材料的拉伸及剪切应力应变曲线。从图6可以看出, 不管是哪种复合, 材料均有明显的弹性变形和塑性变形, 拉伸试验中如图6a, 304-T2复合试样的弹性变形明显高于45-T2铜复合, 塑性变形量也大于后者, 但抗拉强度却略小后者。剪切应变曲线中如图6b所示, 钢铜复合样的剪切变形规律基本一致, 只是彼此的强度极限略有差异, 但是塑性变形量是后者明显大于前者, 而且剪切变形的大于拉伸变形。在试验中发现, 45/T2和304/T2铜复合试样的拉伸断口均在完整的铜端, 远离复合界面, 进一步验证了钢铜复合试样界面实现了稳定优质的冶金结合。这与钢铜界面的固溶体相的形成有很大的关系, 表明适量的Cu元素对提高304/45钢的基体稳定性和强度有重要作用。其原因是, 在(1150±50℃、4.0×10^{-2} Pa)熔铸条件下Cu不会与钢中的C、O、Mn元素等形成碳化物或杂质氧化物, 而是以原子状态溶于铁素体或奥氏体的固溶体中。在进行后续热加工及时效处理后会形成细小而弥散分布的ε-Cu析出, 能大幅度提高钢材的强度[9]。此外, 奥氏体不锈钢304中的Ni、Cr、Fe等元素可有效改善钢铜复合界面富Cu区域的相结构, 促进Ni-Cu或Fe-Cu相以棒状颗粒的形式保留在过渡区域内, 从而也抑制液态Cu进一步向晶界渗透, 改善复合材料的热脆性。在剪切实验中, 当外加载荷超过一定数值时复合试样的钢芯将与界面发生脱结合。其原因是, 外应力已远大于45/304与T2铜的界面结合力。由图6可见, 45/T2、304/T2铜复合材料的最大拉伸/剪切强度分别为278/263 MPa、217/201 MPa。对比表明, 45/T2之间的结合力大于304/T2的抗拉/剪切应力, 这与304/T2界面间过多的合金元素影响其结合强度相关, 也与前面的显微组织分析基本一致。



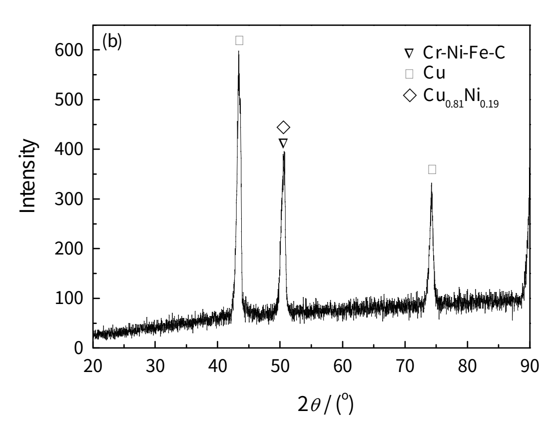
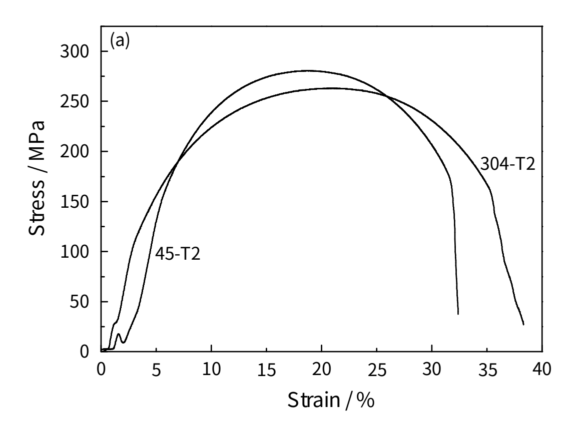


图5 45-T2铜和304-T2复合材料断口处的XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of fracture between 45-T2 (a) and 304-T2 composites (b)



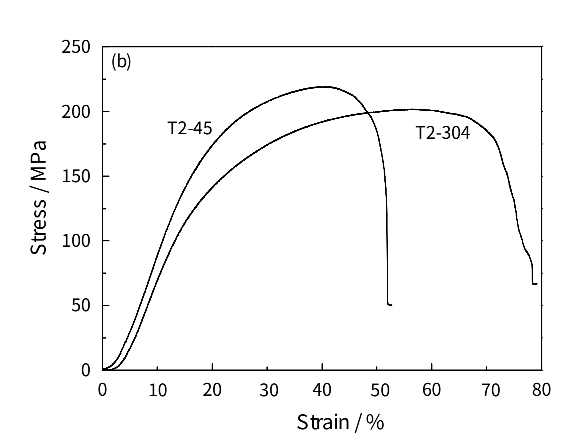


图6 钢铜在拉伸和剪切应力状态下的应力-应变曲线

Fig.6 stress-strain curve of Steel and copper in under the tensile (a) and the shear (b) stress-strain

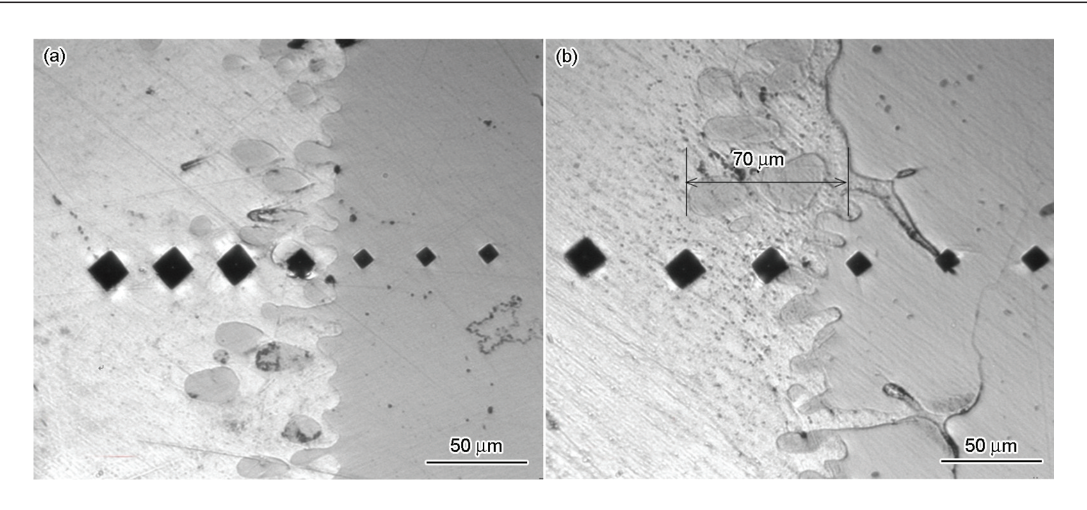


图7 45-T2铜和304-T2复合材料界面处的显微硬度形貌图

Fig.7 Microhardness of 45-T2/304-T2 composites

图7给出了45/T2、304/T2铜复合界面处的显微硬度形貌图。从显微硬度的压痕大小可见，铜侧较大，钢侧较小，过渡区次之，说明过渡区硬度值介于两侧基体之间。界面聚集的Cu、Fe等合金元素在此发生了扩散反应，形成了不同于基体的组织结构。界面同侧的显微硬度基本变化不大，但钢侧显微硬度均高于铜侧。另一方面，因元素之间相互扩散而形成了一条较为明显界相区，以铜铁固溶体或微金属间化合物为主，其宽度约60−70 μm，显微硬度最大值可达183/119HV。45/T2、304/T2铜显微维氏硬度分布曲线如图8所示。

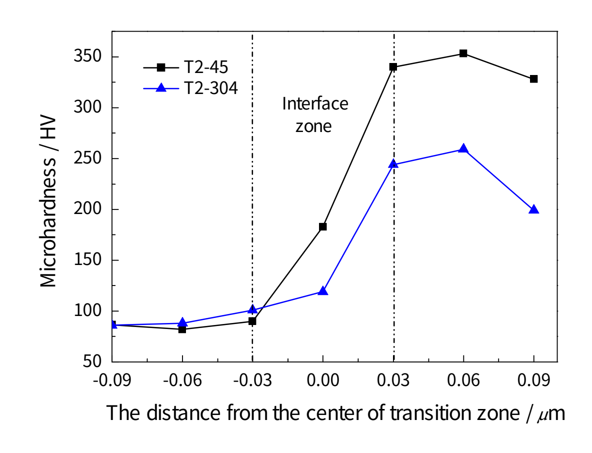


图8 钢铜复合材料界面处的显微硬度分布曲线

Fig.8 Distribution curve of steel copper composites interface microhardness

2.4 断口形貌

图9给出了45钢/304-T2复合试样剪切断口钢端的形貌照片。图9a为低倍下的45/T2铜剪切后的宏观断口形貌，可见其表面有凹凸不平的撕裂岭，呈紫红色，说明断裂在铜侧。从图9b可见，大部分区域均有典型的韧性断裂特征，裂纹在断面边缘以微孔聚合的形式萌生并向中心扩展，达到最大应力状态时产生剪切断裂，留有滑移痕迹和大量较浅的网状或抛物线形韧窝形貌。这表明，45/T2铜复合界面实现了良好的冶金结合。其原因是，在高温真空下界面处的Cu、Fe合金元素相互溶解扩散形成了铁基固溶体，Cu的加入使原子之间结合能的大小、晶格畸变程度、扩散激活能值大小及固溶体的稳定性等发生了变化，提高了钢铜复合材料的强度[15]。

为了进一步分析界面处合金元素的相互作用，相同条件下制备了304/T2铜复合材料。由于304不锈钢含合金元素较多，复合界面反应产物的类型及反应程度均不相同。如图9c，其微观形貌有明显的二次裂纹。这表明，试样在断裂前发生了一定程度的塑性形变，这与304/T2剪切实验的结果(图6)吻合。此外，在真空熔铸中熔化的T2铜与304在界面可发生复杂的物化反应，形成的固溶体颗粒或硬质点通过扩散被包覆在其中，如图9d所示。这些因素都使复合材料的抗拉/抗剪强度升高。但是，当外加载荷超过T2铜的屈服极限时优先在缺陷、硬质相处发生应力集中，直到包覆铜层被撕裂脱落。45/T2铜和304/T2铜的剪切断口均是纯铜的微孔聚合性断裂，在宏观上表现出明显塑性特征。总之，对于本文研究的钢铜复合材料，不管是拉伸还是剪切实验其断口均出现在铜侧，远离复合界面且试样尺寸稳定，界面结合良好。过渡界面的微合金固溶体起到了极大的强化作用，并使钢铜复合材料保持了较高的塑性。除此以外，也说明Cu元素有利于提高钢材的焊接性能。也证明采用真空熔铸工艺能制备出冶金结合良好的铜钢复合材料。

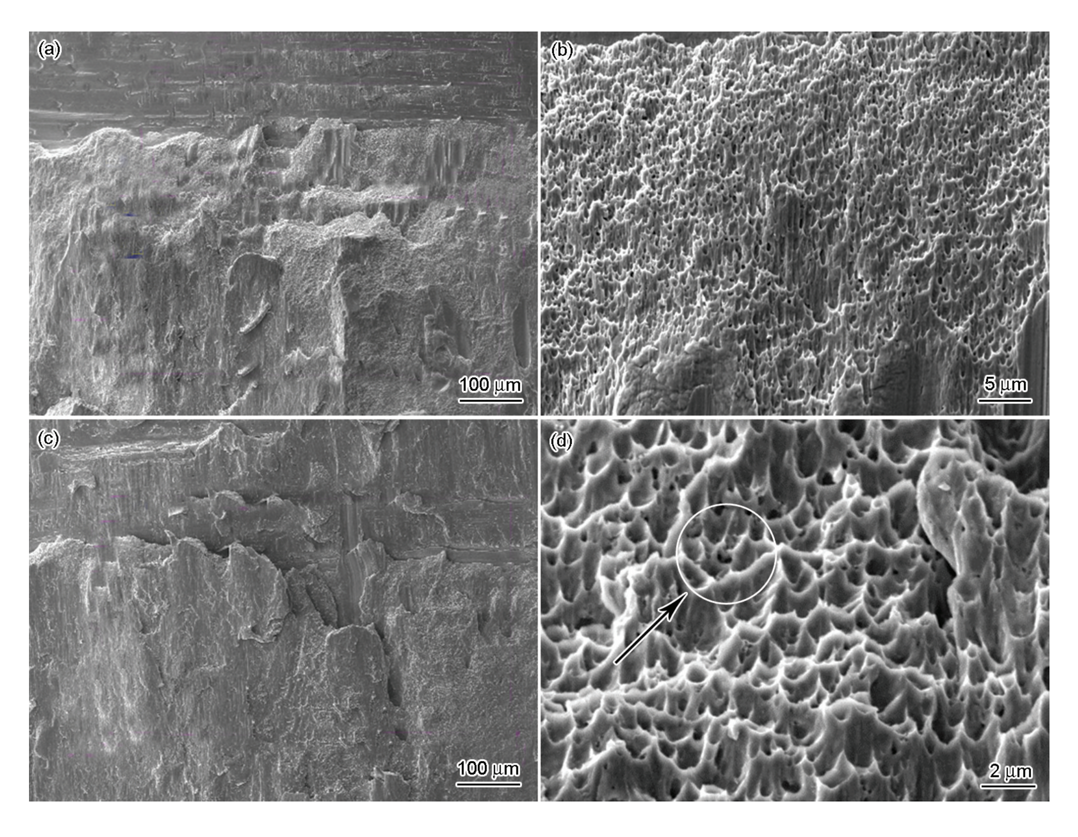


图9 铜钢复合材料剪切断口的SEM形貌 (a) (b) 45-T2铜 (c) (d) 304-T2铜

Fig.9 Shear fracture SEM morphology of 45 steel-T2 copper (a, b) and 304 Stainless-T2 copper (c, d)

3 结　论

1. 在1150±50℃、4.0×10^{-2} Pa真空条件下用熔铸法制备的45/T2、304/T2复合材料, 界面结合紧密、无孔洞缺陷, 呈锯齿状或舌状凸起, Fe、Cr、Cu等合金元素在界面发生互扩散反应, 形成了$CFe_{15.1}$、$Cu_{0.81}Ni_{0.19}$、Cr-Ni-Fe-C相。

2. 钢铜复合界面均有明显的界相区, 宽度约为60−70 μm, 其显微硬度最大值达183/119HV, 组织是以铜相和固溶体为主、无中间相。45/T2、304/T2复合材料的抗拉、抗剪强度分别是278/263 MPa、217/201 MPa, 拉伸断裂位置在铜侧, 远离界面扩散区。

3. 45/T2和304/T2界面结合机制均为扩散冶金结合, 结合强度远高于纯铜的抗拉/抗剪强度, 在(1150±50℃、4.0×10^{-2} Pa)条件下, 与Cr、Ni合金元素相比, Fe在Cu液中的扩散能力最强, 而Cu对改善304/45钢的基体稳定性和强度有重要的作用。

参 考 文 献

1 YE Qizhan, SHI Chunyuan, *Welding of the Composite Material,* (Beijing, China Machine Press, 2011)p.1-5
(于启湛, 史春元, 复合材料的焊接, (北京, 机械工业出版社, 2011)p.1-5)

2 LI Yajiang, WANG Juan, U.A.Puskov, MA Haijun, Effect of Cr and Ni on microstructure in Fe_3Al/steel diffusion-welded interface, Materials Science and Technology, **15**(4), 469(2007)
(李亚江, 王　娟, U. A. Puskov, 马海军, Cr、Ni元素对$FeAl_3$/钢扩散焊界面组织结构的影响, 材料科学与工艺, **15**(4), 469 (2007))

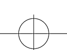
3 ZHANG Jianxin, GAO Aihua, CHEN Hao, Influence of alloying element on microstructure and property of Al-Mg-Si aluminum alloy, Foundry Technology, **28**(3), 373(2007)
(张建新, 高爱华, 陈　昊, 合金元素对Al-Mg-Si系铝合金组织及性能的影响, 铸造技术, **28**(3), 373(2007))

4 ZHANG Hongan, CHEN Gang, Fabrication of Cu/Al compound materials by solid- liquid bonding method and interface bonding mechanism, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **18**(3), 414(2008)
(张红安, 陈　刚, 铜/铝复合材料的固−液复合法制备及其界面结合机理, 中国有色金属学报, **18**(3), 414(2008))

5 WANG Shujun, Influences of Alloying Elements on Microstructures and Properties of Brazed-Fusion Welded Joint of Aluminum Alloy to Steel Plate, Shan Dong University(2013)
(王术军, 合金元素对铝合金/钢熔钎焊接头组织与性能的影响, 济南山东大学(2013))

6 YU Jiuming, FANG Xiaoying, XIAO Yunzhen, Copper/steel liquid solid phase of the composite interface bonding strength, Chinese Journal of MaterialResearch, **14**(6), 661(2000)
(于九明, 方晓英, 孝云祯, 铜/钢液固相复合界面的结合强度, 材料研究学报, **14**(6), 661(2000))

7 LUO Xin, XIA Shuang, LI Hui, ZHOU Bangxin, CHEN Wenjue, Effect of Grain Boundary character distribution on stress corrosion cracking in 304 stainless steel, Journal of Shanghai University:Natural Science Edition, **16**(2), 177(2011)
(罗　鑫, 夏　爽, 李　慧, 周邦新, 陈文觉, 晶界特征分布对304不



锈钢应力腐蚀开裂的影响, 上海大学学报:自然科学版, **16**(2), 177(2011)

8 XIE Qing, LI Jinglong, ZHANG Fusheng, XIONG Jiangtao, Vacuum diffusion bonding process and interface microstructure of Copper/stainless steel, Welding Technology, **40**(5), 13(2011)
(解 庆, 李京龙, 张赋升, 熊江涛, 铜-不锈钢真空扩散连接工艺及界面微观结构, 焊接技术, **40**(5), 13(2011))

9 LIU Deyi, LIU Shicheng, Chen Rushu, WANG Xiaofeng, Bimetallic interface microstructure and properties of diffusion of brass/steel composite, Transactions of Materials and Heat Treatment, **28**(1), 110 (2007)
(刘德义, 刘世程, 陈汝淑, 王晓峰, 黄铜/钢扩散复合双金属界面组织与性能, 材料热处理学报, **28**(1), 110(2007))

10 Velu M, Bhat S, Metallurgical and mechanical examinations of steel–copper joints arc welded using bronze and nickel-base superalloy filler materials, Materials & Design, **47**, 793(2013)

11 Hintikka J, Lehtovaara A, Mäntyla A, Fretting fatigue and friction of quenched and tempered steel in dry contact with aluminum bronze, Wear, **308**(1), 155(2013)

12 YU Jinshui, QIN Changjun, ZHOU Ju, HE Bin, FAN Xiangfang, Analysis on microstructure and tensile fracture characteristic of 304 stainless steel specimens made by laster rapid forming, Laser & Optoelectronics Progress, **49**(1), 92(2012)
(余金水, 邱长军, 周 炬, 何 彬, 樊湘芳, 激光快速成形304不锈钢试件组织与拉伸断口特性分析, 激光与光电子学进展, **49**(1), 92(2012))

13 Cheng-Hsun Hsu, Kuan-Ting Lin, A study on microstructure and toughness of copper alloyed and austempered ductile irons, Materials Science and Engineering A, **528**, 5706(2011)

14 Toshinari Yamazaki, Teppei Shibuya, Cheng Ji Jin, Toshio Kikuta, Noriyuki Nakatani, Lining of hydraulic cylinder made of cast iron with copper alloy, Journal of Materials ProcessingTechnology, **172**, 30(2006)

15 CAO Yue, ZHANG Chi, YANG Zhigang, XIA Zhixin, Influence of Ni on Cu precipitation in Fe-Cu-Ni Alloy, Journal of Iron and Steel Research, **24**(1), 54(2012)
(曹 悦, 张 弛, 杨志刚, 夏志新, 镍对 Fe-Cu-Ni 合金中铜析出行为的影响, 钢铁研究学报, **24**(1), 54(2012))

16 ZUO Xiaojiao, YUAN Xiaoguang, HUANG Hongjun, LIU Huan, Effect of Heat Treatment on Microstructure of Interfacial Diffusion Layer of Cu/Al Composite Laminate Prepared by Cold Rolling, Chinese Journal of Material Research, **28**(7), 528(2014)
(左晓姣, 袁晓光, 黄宏军, 刘 欢, 热处理对冷轧铜铝复合板材界面扩散层结构的影响, 材料研究学报, **28**(7), 528(2014))

